

Zur Kenntnis des Propargylaldehyds

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

PETER THÜRKAUF

aus Oberwil (Kt. Baselland)

JURIS-VERLAG ZÜRICH

1960

Zur Kenntnis des Propargylaldehyds

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

PETER THÜRKAUF

aus Oberwil (Kt. Baselland)

JURIS-VERLAG ZÜRICH

1960

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. R. Wizinger und Dr. C. Grob.

Basel, den 17. Juni 1952

Prof. Dr. W. Kuhn
Dekan

Herrn Peter Thürkauf wurde von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 17. Juni 1952 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 17. Juni 1952 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel

Zur Kenntnis des Propargylaldehyds

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Institut für Farbenchemie der Universität Basel,
2. in der Universitätsbibliothek Basel,
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

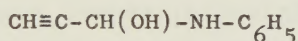


Meinen lieben Eltern

Es ist mir ein Bedürfnis, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. Wizinger, unter dessen Anleitung die vorliegende Arbeit am Institut für Farbenchemie der Universität Basel ausgeführt wurde, meinen herzlichsten Dank auszusprechen für seine tatkräftige Unterstützung und seine vielen wertvollen Anregungen.

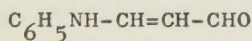
T h e o r e t i s c h e r T e i l

Der Propargylaldehyd wird in der Literatur erstmals von L. Claisen¹⁾ im Jahre 1898 beschrieben. Nach diesem Autor lässt er sich in freiem Zustand erhalten aus seinem Acetal durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure. Claisen stellte fest, dass Propargylaldehyd, mit Anilin zusammengebracht, mit diesem ein Additionsprodukt der Summenformel C_9H_9ON bildet, dem folgende Struktur zukommen soll:

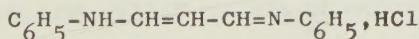


Diese Anlagerungsreaktion lässt sich im Prinzip mit der Cyanhydrieranlagerung der Aldehyde vergleichen.

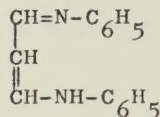
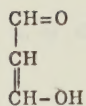
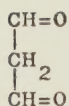
Nach den neueren Erfahrungen in der Acetylenchemie erscheint allerdings eine Anlagerung an der Dreifachbindung im Sinne des folgenden Formelbildes wahrscheinlicher:



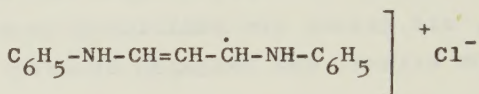
Beim Kochen dieses Additionsproduktes mit salzsaurem Anilin in wässrig-alkoholischer Lösung wird ein zweites Anilinmolekül aufgenommen unter Bildung des Chlorhydrats einer Base $C_{15}H_{14}N_2$, welchem - wiederum nach Claisen - folgende Formel zukommen soll:



Die freie Base lässt sich auffassen als Dianilid der Enolform des Malondialdehyds:



Ohne auf alle für das salzsaure Salz des Dianilids möglichen Elektronenformeln näher einzutreten, sei den nachfolgenden Betrachtungen die Carbeniumschreibweise zugrunde gelegt:



Das Dianilid des Malondialdehyds, resp. dessen Chlorhydrat, ist in den letzten Jahrzehnten als Ausgangsprodukt für die Darstellung von photographischen Sensibilisatoren der Pentamethinreihe zu praktischer und auch zu wissenschaftlicher Bedeutung gelangt.

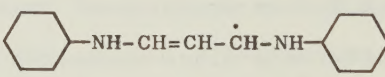
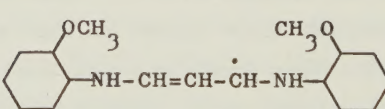
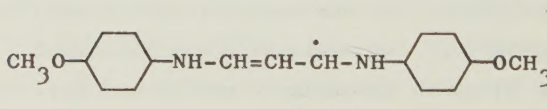
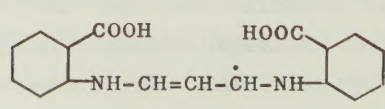
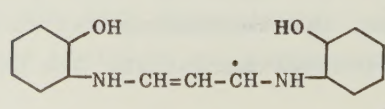
Die bisherige, vom Acrolein ausgehende, über vier Stufen führende Darstellung war jedoch sehr umständlich und verlustreich. In der unverkürzten Fassung meiner Dissertation wird diese Darstellungsmethode näher besprochen. Die angeführte Bedeutung des Produktes als Ausgangsmaterial für die Farbstoffe der Pentamethinreihe liess es als wünschenswert erscheinen, nach einem billigeren Verfahren zur Darstellung des Malondialdehyd-dianilids zu suchen. Diesem Bestreben kamen die von W. Reppe in der Badischen Anilin- und Sodafabrik während der letzten zwei Jahrzehnte durchgeführten Untersuchungen über Acetylen-Druckreaktionen in entscheidendem Masse zu Hilfe. Wie Reppe zeigen konnte, ist Acetylen befähigt, sich an die Doppelbindung der Carbonylgruppe anzulagern. Die Addition kann sowohl einseitig als auch doppelseitig erfolgen²⁾. Bei der Einwirkung von Acetylen auf Formaldehyd bildet sich unter

geeigneten Versuchsbedingungen vorwiegend Propargylalkohol $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$, das einseitige Additionsprodukt. Durch Oxydation von Propargylalkohol gelangt man zum Propargylaldehyd, der für die in der vorliegenden Arbeit geschilderten Untersuchungen als Ausgangsmaterial diente. Für die Oxydation des Propargylalkohols sind bis jetzt zwei Verfahren bekannt. Das eine arbeitet mit Mangandioxyd und Schwefelsäure³⁾, während das zweite auf der oxydativen Wirkung von Chromsäure/Schwefelsäure⁴⁾ beruht. Bei beiden Verfahren fällt der Aldehyd primär als wässrige Lösung an und kann durch fraktionierte Destillation vom Wasser befreit werden. Für die vorliegende Arbeit wurde dem zweiten Verfahren der Vorzug gegeben. Es stellte sich bald heraus, dass für die im Folgenden beschriebenen Umsetzungen mit verschiedenen Aminen auf eine fraktionierte Destillation des Aldehyds verzichtet werden kann, da sich alle Kondensationen in wässrigem oder wässrig-alkoholischem Medium durchführen lassen.

Versetzt man zwei Äquivalente einer wässrigen Lösung von Anilinchlorhydrat mit einem Äquivalent wässrigen Propargylaldehyds, so scheidet sich schon in der Kälte ein gelber Niederschlag ab. Beim Erwärmen des Reaktionsgemisches löst sich dieser wieder auf. Beim Abkühlen kristallisiert das Chlorhydrat des Malondialdehyd-dianilids in langen gelben Nadeln aus, welche sich aus Methanol unter Zugabe einiger Tropfen Salzsäure umkristallisieren lassen. Das reine Präparat schmilzt bei 208° und ist mit dem aus Propargylacetal und Anilinchlorhydrat hergestellten Vergleichspräparat identisch. Die Analysenwerte stimmen genau mit den für die oben angegebene Konstitution berechneten Werten überein. Die Verbindung ist in Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff unlöslich. Die Löslich-

keit in Aceton, Chloroform, Wasser, Eisessig, Pyridin und Alkohol nimmt in der angegebenen Reihenfolge zu.

Die Leichtigkeit, mit der die Bildung des Malondialdehyd-dianilids in der beschriebenen Weise vor sich ging, liess die Erwartung zu, dass auch Derivate des Anilins und eventuell auch Naphtylamine sich in gleicher Weise mit Propargylaldehyd zu entsprechenden Farbsalzen kondensieren lassen könnten. Dies ist tatsächlich der Fall. In der folgenden Tabelle sind alle Verbindungen enthalten, die durch Kondensation von Propargylaldehyd mit den entsprechenden Aminen dargestellt werden konnten. Unter $\lambda_{\max}$ wird das Absorptionsmaximum in $m\mu$ angegeben und $\Delta \lambda$ bedeutet den Betrag, um den sich das Absorptionsmaximum gegenüber demjenigen des Grundkörpers im positiven (Farbvertiefung) oder negativen Sinne (Farbaufhellung) verschoben hat.

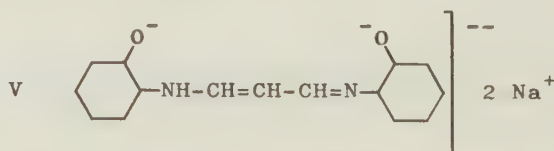
			$\lambda_{\max}$	$\Delta \lambda$
I		$\left. \right]^{+} Cl^{-}$	386	-
II		$\left. \right]^{+} Cl^{-}$	403	+ 17
III		$\left. \right]^{+} Cl^{-}$	404	+ 18
IV		$\left. \right]^{+} Cl^{-}$	406	+ 20
V		$\left. \right]^{+} Cl^{-}$	403	+ 17

		$\lambda_{\max}$	$\Delta\lambda$
VI		403	+ 17
VII		404	+ 18
VIII		396	+ 10
IX		420	+ 34
X		418	+ 32
XI		391	+ 5
XII		416	+ 30
XIII		349	- 37

Für die Darstellung der Dianilidsalze werden die zur Salzbildung benötigte Säure (konz. Salzsäure oder 60%ige Perchlorsäure) sowie die wässrige Lösung des Propargylaldehyds in geringem Ueberschuss zur wässrigen, alkoholischen oder essigsauren Lösung des Arylamins gegeben.

Während 15 - 30 Minuten wird zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen fallen die Farbsalze in der Regel kristallin aus. Für das Umkristallisieren empfiehlt sich jeweils Zugabe von einigen Tropfen der dem Salz zugrunde liegenden Säure.

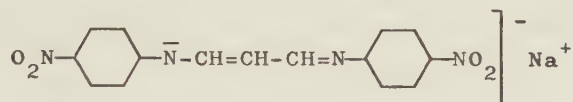
Bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse entsprechen die Farbsalze im Wesentlichen dem Grundkörper. Ihre Lösungen sind, je nach der Art des im Benzolkern eingeführten Substituenten, gelb bis orangefarben. Die alkoholischen Lösungen der Verbindungen II - IV, VII und X erfahren bei Zugabe von Natronlauge deutliche Farbaufhellung, welche durch Ansäuern mit Eisessig wieder rückgängig gemacht wird. Dieses Verhalten ist auf die Bildung der freien Dianilide mit Alkali und die Rückbildung der Farbsalze mit Säure zurückzuführen. Demgegenüber tritt bei den Lösungen von V und VI bei Zugabe von Natronlauge Farbvertiefung nach orangegelb auf. Hier wird nicht einfach ein freies Dianilid, sondern dessen Phenolat gebildet; so z.B.



Die Gruppe O^- ist ein sehr wirksames Auxochrom, was sich ganz allgemein an der Farbvertiefung beim Uebergang eines Phenols in das Phenolat beobachten lässt.

Ein interessantes Verhalten zeigt die alkoholische Lösung von IX. Versetzt man diese mit Natronlauge, so geht ihre Farbe in violett über. Diese Farbreaktion lässt sich folgendermassen deuten: Bei Zugabe von Natronlauge bildet sich primär die nicht salzartige Verbindung unter Abspaltung von Säure. Unter dem Einfluss der Nitro-

gruppen ist die -NH-Gruppe sauer geworden und bildet daher mit Natronlauge ein Azeniat nachstehender Konstitution:

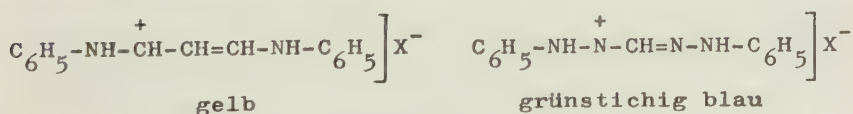


Die Azeniatgruppe ist nach R. Wizinger⁵⁾ ein weit stärkeres Auxochrom als -NH-.

Aus der Tabelle ergibt sich, dass die Wirksamkeit der eingeführten Auxochrome in der gewohnten Reihe CH_3 -, CH_3O -, HO -, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ - zunimmt. Es ist beachtenswert, dass Methoxy-, Aethoxy- und Oxygruppe praktisch die gleiche bathochrome Wirkung haben, wobei auch zwischen ortho- und para-Stellung kein Unterschied in Erscheinung tritt. Auffallend ist, dass bei (XIII) die Methylierung am N einen hypsochromen Effekt von 37 mu hervorruft. Dieselbe Erscheinung wurde jedoch schon von König⁶⁾ und G.S. Brooker⁷⁾ am höheren Vinylenhomologen Glutacondialdehyd-di-N-methylanilid beobachtet.

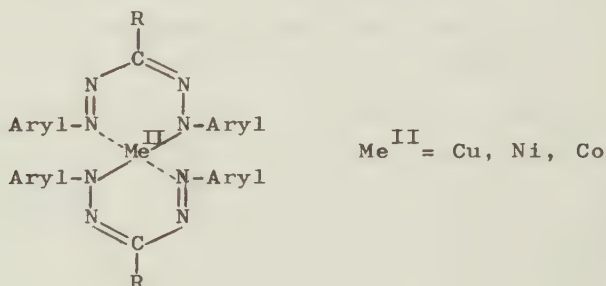
Im weitem fällt auf, dass der α -Naphthylrest auffallend schwächer bathochrom wirkt als der β -Naphthylrest. In der unverkürzten Fassung werden die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe eingehender erörtert.

Die in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen lassen sich mit den Farbstoffen der Formazylreihe in Beziehung bringen. Die Salze des Malondialdehyd-dianilids unterscheiden sich von denjenigen des Formazylwasserstoffs durch Ersatz von zwei positiv induzierten Methingruppen durch N:

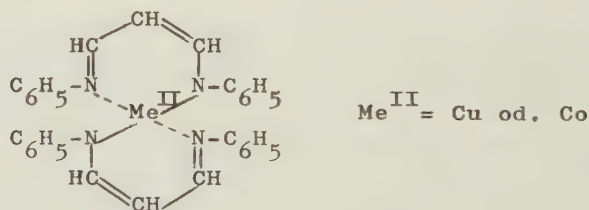


Ein solcher Ersatz ist stets von einem sehr starken bathochromen Effekt begleitet (näheres s. unverkürzte Fassung).

L. Hunter und C.B. Roberts⁸⁾ zeigten, dass Formazyly Kupfer-, Nickel- und Kobaltkomplexe folgender Konstitution bilden:



Entsprechend der strukturellen Analogie zwischen den Formazylen und den Dianiliden des Malondialdehyds konnten aus letzteren ebenfalls Metallkomplexe dargestellt werden, denen die folgende Struktur zukommt:

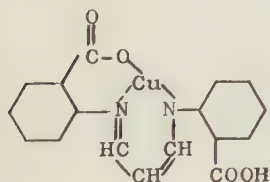


Sie sind erwartungsgemäss heller farbig als die Formazylykomplexe, weil - wie eben angedeutet wurde - die beiden positiv induzierten N-Atome in den Formazylylen stärker bathochrom wirken als die entsprechenden Methingruppen in den Dianiliden des Malondialdehyds. In den üblichen Lösungsmitteln sind sie unlöslich; durch Mineralsäuren

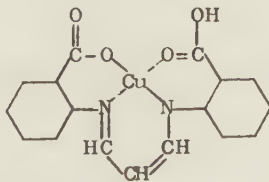
werden sie wieder aufgespalten. Der Umstand, dass sich ein Nickelkomplex nicht fassen liess, deutet darauf hin, dass bei den Dianiliden die Tendenz zur Komplexbildung, d.h. die Komplexstabilität, geringer ist als bei den Formazylen.

Im weitem konnte gezeigt werden, dass die in o,o'-Stellung durch komplexbildende Gruppen (-OH, -COOH) substituierten Dianilide des Malondialdehyds zur Bildung von di- und tricyclischen Komplexen befähigt sind, wie sie in der Formazylreihe von R. Wizinger und verschiedenen Mitarbeitern⁹⁾ schon dargestellt wurden.

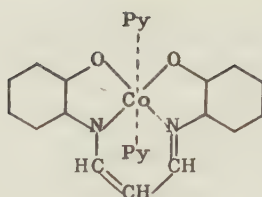
Das Malondialdehyd-di-o-carboxyanilid (IV) bildet sowohl mit Kupfer wie mit Nickel und Kobalt Komplexe. In hinreichend reinem Zustand konnte nur der Kupferkomplex (IVa) erhalten werden. Die Analyse zeigt, dass 1 Cu mit einem Molekül Dianilid-dicarbonsäure reagiert hat. Wie bei den entsprechenden Formazylkomplexen bleibt jedoch die Frage offen, ob es sich um einen bizyklischen oder trizyklischen Komplex handelt:



bzw.

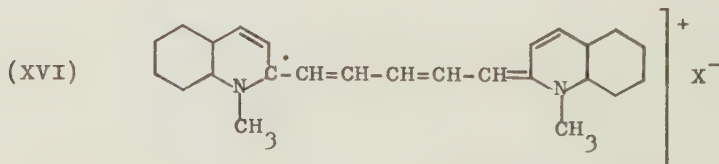


Auch aus Malondialdehyd-di-o-oxyanilid (V) konnten die Kupfer-, Nickel- und Kobaltkomplexe dargestellt werden. Von diesen konnte aber nur der Kobaltkomplex durch Umkristallisieren aus Pyridin gereinigt werden. Seine Analyse zeigt, dass er den Kobaltkomplexen der o,o'-Dioxyformazylkörper völlig entspricht:

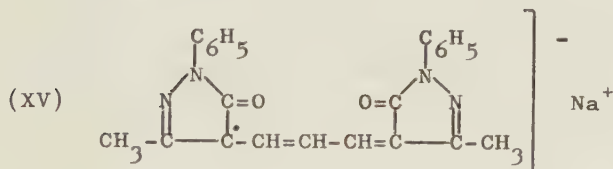
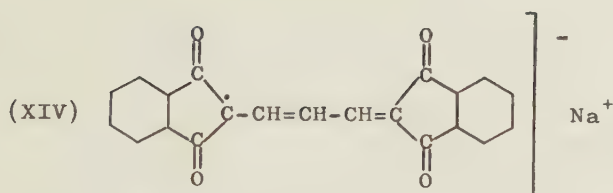


Py = Pyridin

Durch die neue wesentlich einfachere und billigere Darstellung des Malondialdehyddianilidchlorhydrats ist die Synthese von Pentamethinen wesentlich erleichtert worden. Zum Schluss unternahm ich noch einige Vorversuche, ob sich die Darstellung wenigstens eines Teils der Pentamethine nicht noch weiter vereinfachen liesse, indem man, ohne erst das Dianilidsalz zu isolieren, direkt mit der bei der Oxydation des Propargylaldehyds anfallenden 20%-igen Lösung des Propargylaldehyds arbeitete. In glatter Reaktion verlief die Synthese mit einer typischen Methinkomponente: Bei Einwirkung von Propargylaldehyd auf N-methyl-chinaldinium-methylsulfat in wässrig-alkoholischer Lösung unter Zusatz von Natriumkarbonat kristallisierte das Bis-2-C-methyl-chinaldinpentamethincyanin (XVI) aus:

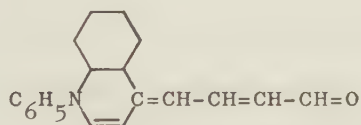


Auch die beiden von R. Kern¹⁰⁾ aus Malondialdehyd-dianilid und Indandion resp. Phenylmethylpyrazolon synthetisierten Oxonole Bis-2-indandion-trimethin-natrium (XIV) und Bis-phenyl-methyl-pyrazolon-trimethin-natrium (XV)



konnten ohne weiteres direkt aus Propargylaldehyd und den entsprechenden Methinkomponenten erhalten werden.

Bei der Einwirkung von wässrigem Propargylaldehyd auf N-Aethyllepidiniumsalz bei gewöhnlicher Temperatur scheint die Kondensation bei der Stufe 1:1 stehen zu bleiben, d.h. beim ungesättigten Aldehyd



Es wäre dringend erwünscht die Untersuchung in dieser Richtung fortzusetzen.

Experimenteller Teil

A. Propargylaldehyd

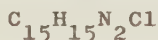
Durch Oxydation von Propargylalkohol, für welche zwei Verfahren bekannt sind:

- a) Leverkusener Anmeldung I 76416 (I.G. D.R.P. a. I 76416 (1.12.43)).
- b) Wille und Saffer, A. 568, 40 (1950).

B. Kondensationsprodukte

I. Malondialdehyd-dianilid-chlorhydrat

Zu 5 g Anilin, 100 cc Wasser und 10 cc konz. Salzsäure wird eine 20%ige Lösung von Propargylaldehyd im Ueberschuss zugegeben und während 15 Minuten zum Sieden erhitzt. Gelbe Nadelchen (aus Methanol), Smp. 208° . Lösungsfarbe grünstichig gelb. $\lambda_{\max}$ 386 m μ in Eisessig.

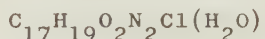


Ber. C 69.63 % H 5.84 %

Gef. C 69.61 % H 5.87 %

II. Malondialdehyd-di-o-anisidid-chlorhydrat

Analog I aus 5 g o-Anisidin in ca. 50 cc Aethanol. Gelbe Nadeln (aus Aethanol). Smp. 168° . Lösungsfarbe zitronengelb. $\lambda_{\max}$ 403 m μ in Eisessig.



Ber. C 60.62 % H 6.28 % N 8.31 %

Gef. C 60.34 % H 6.52 % N 8.74 %

III. Malondialdehyd-di-p-anisidid-chlorhydrat

Analog I aus 2,5 g p-Anisidin in 50 cc Aethanol. Orangegelbe Nadeln (aus 50%igem Aethanol). Smp. $215-216^{\circ}$. Lö-

sungsfarbe gelb. $\lambda_{\max}$ 404 m μ in Eisessig.

$C_{17}H_{19}O_2N_2Cl(1/2H_2O)$ Ber. C 62.28 % H 6.15 %
Gef. C 62.20 % H 6.00 %

IV. Malondialdehyd-di-o-carboxyanilid-chlorhydrat

Analog I aus 7 g Anthranilsäure in 200 cc Aethanol.
Lange, orangefarbene Nadeln (aus 60%iger Essigsäure).
Smp. 212-214°. Lösungsfarbe gelb. $\lambda_{\max}$ 406 m μ in Eisessig.

$C_{17}H_{15}O_4N_2Cl$ Ber. C 58.88 % H 4.36 %
Gef. C 59.01 % H 4.51 %

V. Malondialdehyd-di-o-oxyanilid-chlorhydrat

Analog I aus salzsaurer Lösung von 5,5 g o-Aminophenol in 250 cc Wasser, welche zuerst durch kurzes Erhitzen mit Tierkohle und Filtrieren gereinigt wurde. Gelbe Kristalle (aus 50%iger Essigsäure). Smp. 198-199°. Lösungsfarbe gelb. $\lambda_{\max}$ 403 m μ in Eisessig.

$C_{15}H_{15}O_2N_2Cl(1/2H_2O)$ Ber. C 56.69 % H 5.71 %
Gef. C 56.81 % H 5.48 %

VI. Malondialdehyd-di-p-oxyanilid-chlorhydrat

Analog I aus 2,2 g p-Aminophenol in 60 cc Eisessig. Feine gelbe Nadelchen (aus 80%iger Essigsäure). Smp. 233-234°. Lösungsfarbe gelb. $\lambda_{\max}$ 403 m μ in Eisessig.

$C_{15}H_{15}O_2N_2Cl(1/2H_2O)$ Ber. C 56.69 % H 5.71 %
Gef. C 56.51 % H 5.72 %

VII. Malondialdehyd-di-p-phenetidid-perchlorat

Analog I aus 1,5 g p-Phenetidin in 50 cc Aethanol unter Zugabe von 3 cc 60%iger Perchlorsäure an Stelle von Salzsäure. Grünstichig gelbe Nadeln (aus Aethanol). Smp. 203-204°. Lösungsfarbe gelb. $\lambda_{\max}$ 404 m μ in Eisessig.

$C_{19}H_{23}O_6N_2Cl$ Ber. C 55.54 % H 5.64 %
Gef. C 55.84 % H 5.72 %

VIII. Malondialdehyd-di-p-toluid-chlorhydrat

Analog I aus 1 g p-Toluidin in 50 cc Aethanol. Lange gelbe Nadeln (aus Eisessig). Smp. 222-223°. Lösungsfarbe blassgelb. $\lambda_{\max}$ 396 m μ in Eisessig.

$C_{17}H_{19}N_2Cl$	Ber. C 71.19 % H 6.68 %
	Gef. C 71.19 % H 6.50 %

IX. Malondialdehyd-di-p-nitranilid-chlorhydrat

Analog I aus 1,4 g p-Nitranilin in 60 cc Eisessig. Feine gelbe Nadelchen (aus Ameisensäure). Smp. 240-241°. Lösungsfarbe blassgelb. $\lambda_{\max}$ 420 m μ in Eisessig.

$C_{15}H_{13}O_4N_4Cl$	Ber. C 51.66 % H 3.76 %
	Gef. C 51.95 % H 3.69 %

X. Malondialdehyd-di-p-dimethylaminoanilid-chlorhydrat

Analog I aus 1,5 g im Vakuum frisch destilliertem p-Amino-dimethylanilin in 50 cc Aethanol). Reinigung durch mehrmaliges Auswaschen mit Aether. Orangegelbe Plättchen. Lösungsfarbe orange. $\lambda_{\max}$ 418 m μ in Eisessig.

$C_{19}H_{25}N_4Cl$	Ber. C 66.17 % H 7.31 %
	Gef. C 66.23 % H 7.04 %

XI. Malondialdehyd-di- α -naphthalid-chlorhydrat

Analog I aus 1,5 g α -Naphthylamin in 50 cc Aethanol. Goldgelbe Nadeln (aus verd. Aethanol). Smp. 195-197°. Lösungsfarbe intensiv gelb. $\lambda_{\max}$ 391 m μ in Eisessig.

$C_{23}H_{19}N_2Cl$	Ber. C 76.98 % H 5.34 %
	Gef. C 76.85 % H 5.47 %

XII. Malondialdehyd-di- β -naphthalid-perchlorat

Analog I aus 1,5 g β -Naphthylamin in 50 cc Aethanol. Umkristallisieren aus Aethanol und Fällen als Perchlorat

durch Zugabe von 20%iger alkoholischer Lösung von Natriumperchlorat. Orangegelbe Nadeln. Smp. 204-205°. Lösungs-
farbe orangegelb. $\lambda_{\max}$ 416 m μ in Eisessig.

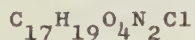


Ber. C 65.32 % H 4.53 %

Gef. C 65.30 % H 4.62 %

XIII. Malondialdehyd-di-(N-methyl)anilid-perchlorat

Analog VII aus 5 g frisch destilliertem Monomethylanilin
in 100 cc Aethanol. Lange hellgelbe Nadeln (aus Aethanol).
Smp. 165-167°. Lösungs-farbe blassgelb. $\lambda_{\max}$ 349 m μ in
Eisessig.



Ber. C 58.20 % H 4.46 %

Gef. C 58.50 % H 5.53 %

XIV. Bis-(2-Indandion)-trimethin-natrium

0,75 g Indandion in 50 cc 80%igem Aethanol lösen, Propar-
gylaldehydlösung im Ueberschuss zufügen und nach Zugabe
einer konz. wässrigen Lösung von 0,5 g Natriumkarbonat
15 Minuten am Rückfluss erhitzen. Grünlich schillerndes,
mikrokristallines Produkt (aus Aethylalkohol). $\lambda_{\max}$ 555 m μ
in Aethanol.

XV. Bis-phenylmethylpyrazolon-trimethin-natrium

Analog XIV unter Zugabe von 10 cc 2n-Natronlauge anstelle
von Natriumkarbonat. Haarfeine, lange rote Nadelchen (aus
Methanol). $\lambda_{\max}$ 526 m μ in Aethanol.

XVI. Bis-2-C-methyl-chinaldin-pentamethincyanin

Analog XIV aus 0,5 g N-methylchinaldinium-methylsulfat.
Mikrokristallines Produkt mit metallisch grünem Ober-
flächenglanz.

C. Komplexe

Komplexe des Malondialdehyd-dianilid-chlorhydrats (I)

I a) Kupferkomplex

0,5 g I in 60 cc 50%igem Aethanol lösen, ammoniakalische Lösung von 0,35 g (doppelter Ueberschuss) Kupferacetat zugeben und zwei Stunden am Rückfluss erhitzen. Nach Erkalten filtrieren und mehrmals mit Wasser und Aethanol auswaschen. Graugrünes Pulver. Smp. 230-231°. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Spurenweise löslich in Aceton, Aether, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Eisessig, mässig in Pyridin und Chloroform. Lösungsfarben blassgelb bis hellgrün.



Ber. N 11.07 %

Gef. N 11.09 %

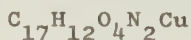
I b) Kobaltkomplex

Analog Ia mit Kobaltacetat. Reinigung durch mehrmaliges Auswaschen mit Wasser. Rotes Pulver. Smp. oberhalb 300°. Unlöslich in Wasser, spurenweise in Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff, Aether und alkoholischem Ammoniak. Mässig löslich in Aceton, Chloroform, Benzol und Pyridin. Lösungsfarbe orangegelb.

Komplexe des Malondialdehyd-di-o-carboxyanilid-chlorhydrats (

IV a) Kupferkomplex

Analog Ia Reinigung durch mehrmaliges Auswaschen mit Wasser, Aethanol und Aether. Gelbstichig grüne Kristalle. Smp. oberhalb 300°. Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln, mässig löslich in Pyridin und Eisessig.



Ber. N 7.53 %

Gef. N 7.72 %

IV b) Nickelkomplex

Analog Ia mit Nickelacetat. Reinigung wie IVa. Graugrünes Pulver. Smp. oberhalb 300°. Unlöslich in allen üblichen Lösungsmitteln.

IV c) Kobaltkomplex

Analog Ia. Reinigung wie IVa. Resedagrünes Pulver. Smp. oberhalb 300°. Unlöslich in allen üblichen Lösungsmitteln.

Komplexe des Malondialdehyd-di-o-oxyanilid-chlorhydrats (V)

V a) Kupferkomplex

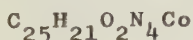
0,5 g des Grundkörpers in 30 cc Aethanol lösen. Wässrige Lösung von 0,6 g Kupferacetat zugeben, welcher einige Tropfen Essigsäure zugesetzt sind. 15 Minuten am Rückfluss erhitzen. Nach Erkalten mit Wasser auf doppeltes Volumen verdünnen, filtrieren und mit Wasser, Aethanol und Aether waschen. Schwarzes Pulver. Smp. oberhalb 300°. Spurenweise löslich in Pyridin und Eisessig. Lösungsfarbe blass olivgrün.

V b) Nickelkomplex

Analog Va ohne Zusatz von Essigsäure. Reinigung durch Waschen mit Wasser und Aethanol. Schwarzes Pulver. Smp. oberhalb 300°. In den üblichen Lösungsmitteln in Spuren löslich, in Pyridin mässig mit braunroter Farbe. In alkoholischem Ammoniak rot.

V c) Kobaltkomplex

Aus 1 g des Grundkörpers und 1 g Kobaltacetat in 60 cc Pyridin. Braunrote Nadelchen (aus Pyridin). Smp. oberhalb 300° (Sintern bei 225°). Mässig löslich in den üblichen Lösungsmitteln, in Pyridin gut löslich. Lösungsfarbe violettstichig rot.



Ber. N 11.96 %

Gef. N 12.12 %

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

- 1) B. 31, 1021 (1898)
B. 36, 3665 (1903)
- 2) W. Reppe, Neue Entwicklungen auf dem Gebiete der Chemie
des Acetylens und Kohlenoxyds, Springer-Verlag 1949,
S. 27 ff.
- 3) Leverkusener Anmeldung I 76416 (I.G. D.R.P. a.I 76416
(1.12.43)
- 4) Wille und Saffer, A. 568, 40 (1950)
- 5) R. Wizinger, J. pr. 2, 157, 129 (1941)
- 6) E. König, J. pr. 2, 69, 134
- 7) J. am. Soc. 63, 3192 (1941)
- 8) Am. Soc. 1941, 820, 824
- 9) R. Wizinger und V. Biro, Helv. 32, 901 (1949)
V. Biro, Diss. Zürich 1945
H. Ziegler, Diss. Basel 1950
H. von Tobel, Diss. Basel 1952
- 10) R. Kern, Diss. Zürich 1948

L e b e n s l a u f

Am 13. März 1923 wurde ich, Peter Theophil Thürkauf als Sohn des Theophil Thürkauf und der Berthe, geb. Froidevaux in Basel geboren. Nachdem ich während vier Jahren die Primarschule in Binningen besucht hatte, trat ich im Frühjahr 1933 in das Realgymnasium in Basel ein und schloss meine Gymnasialzeit im Frühjahr 1941 mit der Maturität Typus B ab.

Im Sommersemester des gleichen Jahres immatrikulierte ich mich an der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel. Als Hauptfach wählte ich Chemie, als Nebenfächer Physikalische Chemie, Mineralogie und Nationalökonomie. Während der Kriegsjahre war mein Studium durch etliche längere Militärdienstleistungen unterbrochen. Im Sommer 1945 legte ich das Verbandsexamen in anorganischer Chemie, im Wintersemester 1947/48 dasjenige in organischer Chemie ab. Die vorliegende Arbeit wurde anschliessend im Institut für Farbenchemie der Universität Basel durchgeführt und im Sommer 1952 beendet.

